

## Notes Valérie Serradeil – Forum ARCSIS / SERENADE

**Jean-Yves BOTTERO, CEREGE, CNRS, Aix-Marseille Université, IRD**

**SERENADE**, <http://www.labex-serenade.fr/>

TOWARDS SAFER AND ECO-DESIGNED INNOVATIVE NANOMATERIALS

Labex : laboratoire d'excellence, projet de 8 ans 2012-2019, 200 chercheurs, avec des entreprises, partenaires pluri-disciplinaire dont école de management

Actions de recherche prioritaire : écoconception, réduction de l'exposition, critères vis-à-vis du vivant, fin de vie ...

Initiatives prioritaires de formation : réseau national nanosafety, formation des managers/professionnels, erasmus/mundus international

Domaines industriels : enduits muraux, alimentation, emballages, cosmétiques, quantum dots, microélectronique, dépollution, agriculture

Etudes en cours : H2020 , ANR, participation a des clusters, ISO, Afnor

Equipements et plateformes techniques :

- equipex NanoId (CEA Grenoble, LCE marseille, Cerege Aix, INSERM paris, CNRS Grenoble)
- impact sur le vivant :
  - o plareforme ANimex (Ineris Verneuil)
  - o Mesocosmes terrestres et aquatiques (CEA cadaracje, Cerege Aix)
- Vieillessement

**Vladimir VIDAL, CEREGE, CNRS, Aix-Marseille Université, IRD**

**EQUIPEX NanoID NanoSécurité** <http://nano-id.fr/>

Plateforme RX au Gerege : équipements couvrant tout le spectre de résolution spatiale de 200µm à 50nm

MATRIX : micro et nano-tomographie, diffraction X, spectrophotometrie, TXRF ...

Tomographie de rayons X : grandissement géométrique puis optique d'un objet illuminé par une source de rayons X, pile de projections 2D pour faire de l'imagerie 3D

Permet d'analyser la présence de nanoparticules dans des matériaux à structure complexe

Exemple : caractérisation 3D du réseau poral d'un ciment

Détection et localisation de nanomatériaux dans les échantillons biologiques : suite d'analyses diffraction X, TXRF puis nanotomographie

Q : quid de la résolution énergétique ? R : TXRF a une résolution énergétique mais pas la nanotomo, donc on couple les deux techniques

Q : temps de manip ? R : très importants (3j pour une manip de tomographie)

Q : peut-on voir le transfert de nanoparticules dans des cellules ? oui

**Jérôme SEGARD, Paul O'BRIEN, Jean-Luc BOYER, Jérémie DESCARPENTIER,**

Thomas GOISLARD, Pascal BOULANGER, Harald HAUF, **NAWATECHNOLOGIES S.A.**,

Technopole de l'Arbois, Avenue Louis Philibert, 13100 Aix en Provence, France

<http://www.nawatechnologies.com/en>

## NANOSAFE DESIGN FOR MASS MANUFACTURING

Process : synthèse des nanotubes de carbone, fonctionnalisation , encapsulation

Substrat (feuille d'aluminium) entre dans un four atmosphérique roll 2 roll qui permet la croissance vertical de nanotubes de carbone

Application : batteries (charge et décharge plus rapides que les batteries classiques)

Le four atmosphérique est donc ouvert : comment se protéger de l'émission de nanotubes ?  
☒ cascade de dépression dans les différents chambres de l'équipement ==> les nanotubes sont confinés et inertés (rideaux d'azote et d'argon)

Systèmes de nettoyages des réacteurs, filtres HEPA, appareil respiratoire ...

Mesure de particules montrent que les VACNT se regroupent et collent au tapis de nanotubes

Questions ouvertes : quel doit être le seuil de nombres de particules maximum autorisées

Nawa est le seul producteur au monde de nanotubes VACNT sur roll2roll

Le mode de production safe by design a un cout très important, notamment pour une start up

Nawa a besoin d'aide pour fournir des mesures fiables de nanoparticules et de guides/normes pour la définition de seuils : recherche de partenaires

Premiers développements démarrés en 2001 au CEA, 2013 spinoff, 2017 premiers échantillons livrés aux clients

Q : comment vous mesurez les nanotubes ? R : un seul appareil trouvé, mais un peu une boite noire ...

R un équipement sera présenté cet après-midi

Difficulté : il y a du carbone partout, difficile de différencier les nanotubes

**Virginie BERGE, ALLIOS, <http://www.allios.fr/>**

## REVETEMENTS MURAUX AUTO-NETTOYANTS

Allios : société familiale marseillaise de peintures, , fondée en 1949, CA 100M€, 450 employés, 3 labos de recherche (Nice, Avignon, Marseille), 2 usines en France.

90% produits professionnels, 10% grand public

34% de part de marché sur le bâtiment

Grossistes pour distributeurs (pas de marque propre pour le grand public), revêtement de sols sportifs

Usine principale à Villeneuve Loubet (phase aqueuse seulement à cause de la proximité avec la mer), usine partenaire à Pamiers (solvants), et une JV à Moscou

Proactif sur la thématique des nanoparticules, partenaire du labex serenade, accès à des connaissances précieuses sur les nanoparticules et la sécurité dans l'élaboration et jusqu'à la fin de vie des nanoparticules sur les supports

Retombée attendue sur la création de valeur si peintures « éco » et « safe »

Focus sur la gestion des risques

Techniques de dépollution du nanotitane :photocatalyse avantages mais risque de formation de produits secondaires et consommation de la matrice

jeudi 22 juin 2017

⇒ Dépollution intérieure évaluée sous l'effet de l'éclairage naturel sur des panneaux muraux peints avec des peintures avec nanoparticules, effectivement mécanisme non sélectif, la matrice organique est dégradée

⇒ Dépollution extérieure ; application ultérieure sur la matrice dégradée

Q : taille des nanoparticules ? R : 5-10nm

Q : d'où viennent les nanoparticules ? : fournisseurs commerciaux (utilisé dans les cosmétiques)

Q : déclaration d'utilisation ? R : oui mais simplement sur la quantité utilisée.

Q : a-t-on pu caractériser la dissémination de ces nanoparticules dans organismes ? R : il y a eu des études, notamment un article sorti sur l'oxyde de titane dans l'alimentaire qui montrait une détérioration de cellules intestinales

Q : il n'y a pas d'autres nanoparticules qui pourraient être utilisées pour ces fonctionnalités de dépollution ?

### **Micaela VIOLA, Céline DAMON, Cellule de Promotion et de la Stratégie Europe**

Horizon 2020, Aix-Marseille Université ; Didier VAN DEN ABEELE,

Représentant au Comité de Programme NMBP et Coordination des PCN NMBP

PROGRAMME NMBP H2020 : PILIERS, ORIENTATIONS ET APPELS A PROJETS

Taux de financement : RIA 100% pour académiques et entreprises, 100 et 70% IA pour académiques et entreprises respectivement

Work programme sur les nanotechnologies, matériaux avancés, biotechnologies (NMBP) est encore en draft ?

Priorité : climat, énergie, économie circulaire

2018-2020 : orientation vers les challenges sociétaux. Différents appels à projets en 2018, aides pour le montage de projets : points de contacts nationaux, AMU/ProtisValor/SATT

### **Camille de GARIDEL-THORON, CEREGE, CNRS, Aix-Marseille Université, IRD**

ProSAFE, EU NanoSafety Cluster, <https://www.nanosafetycluster.eu/>

<http://www.nanosafetycluster.eu/eu-nanosafety-cluster-projects/horizon-2020-projects/prosafe.html>

PROMOTING THE IMPLEMENTATION OF SAFE BY DESIGN: SOCIO-ECONOMIC APPROACH

Projet européen ProSafe (H2020), 12 partenaires pour renforcer les liens entre les acteurs de la communauté Nanos, pour une régulation plus efficace

Objectif est de promouvoir le safe by design, rédiger un livre blanc, activités de soutien

Le livre blanc a permis de formuler des propositions pour la gouvernance et la régulation des nanomatériaux

Autre projet : AMIPAINT, étude socio-économique de l'intérêt pour une ETI modèle de développer une peinture à base de nanomatériaux

Autres études de cas menées

### **Valérie EL MERINI, directrice Éa éco-entreprises**

<http://www.ea-ecoentreprises.com/>

PRESENTATION DU CLUSTER ÉA ECO-ENTREPRISES

jeudi 22 juin 2017

Association depuis 20 ans, réseau régional d'acteurs pour la transition écologique, pluridisciplinaire (eau, déchets, GE, air, développement durable, énergies renouvelables)  
Promotion de l'innovation, délégation régionale du pôle de compétitivité EAU, support au montage de projets collaboratifs (FUI, Green Tech verte, PRI, BPI, Paca émergence)  
Participation aux projets européens permet de financer une partie des ressources du cluster Ea

Activités : groupes de travail, événements, échanges à l'international, veilles AAP et marchés, collaboration avec capenergies

### **Mélanie AUFFAN, CEREGE, CNRS, Aix-Marseille Université, IRD**

BILAN DES EFFETS BIOLOGIQUES DES NANOMATERIAUX

Production de nanoparticules démarrée en 2003, activité d'études sur la toxicité démarrée quelques années après (alors que pour l'amiante il y a un décalage de 30 ans)

Quelles propriétés physicochimiques gouvernent la toxicité des nanoparticules ? taille, forme, ...

Classification première : réactivité à l'oxydo-réduction

Développement de mésocosmes pour étudier l'impact sur les organismes aquatiques et terriens

Exemple du nano Cerium CeO<sub>2</sub>, insoluble dans l'eau, s'agrègent et se déposent sur le sédiment, réponse biologique forte

Différents projets en cours pour évaluer l'impact de nanoparticules sur le vivant (exposition x impact = risque)

### **Celine Vayron SDTech Micro**

PME 35 personnes créée en ?

Fabricant de poudres tous matériaux

Services pour les industriels et académiques en production, analyse et caractérisation, formation, conseil, R&D

Techniques de broyage et micronisation, séparation et tamisage, formulation et mélange, mise en forme et granulation (encapsulation)

Clients toutes industries : Lafarge, Michelin, L'Oréal ...

Analyses granulométriques, morphologiques, thermiques, réactivité de surface

Partage de connaissances (40% ingénieurs et docteurs), formations

Accompagnement

Recherche interne et collaborative. Open à des nouvelles collaborations

Création d'une filiale Nano l'année dernière pour servir la demande en dessous du micron, toujours par broyage (pas de synthèse de matériaux)

Descendent jusqu'à 80nm (broyage en phase liquide avec des billes en céramique de 30µm, au lieu du broyage sec)

Prise en compte de la formulation chimique et des interactions chimiques particules/liquide

Activités de la filiale Nano similaire à l'entreprise mère, sauf pour la production limitée à de petites séries.

Activité en cours de développement sur la sécurité des nanopoudres

Domaines industriels : énergie (PV, batteries, catalyseurs), santé, cosmétique, construction ...

Problématique de contamination croisée entre les différentes prestations avec chaque nanopoudre

Intéressés par des travaux avec les fabricants de poudres,

Q : comment répondre à la demande client pas de nanomatériaux (règlementation moins de 50% de concentration de NP) ? R difficile de garantir cette proportion si taille des NP <

Q : limite du broyage en terme de taille ? R : liée à l'énergie de l'air sous pression qui broie (donc limitation de la pression de l'air), la vapeur peut descendre un peu plus bas en taille, pour le broyage en phase liquide c'est la taille des billes qui est un facteur limitant, ainsi que la capacité à séparer ensuite billes et nanoparticules

Q : clients PME ? R : production surtout en France , expertise au niveau européen

### **Jérôme LABILLE, CEREGE, CNRS, Aix-Marseille Université**

#### **NANOTECHNOLOGIES ET ENTREPRISES DE COSMETIQUES**

TiO<sub>2</sub> nano, filtre UV minéral utilisé en crème solaire , double effet de réflexion et d'absorption, transparent car nanoparticules

ZnO également utilisé

Quel risque sur l'environnement ?

⇒ Projet de recherche Ecosun, sur le risque nano de la fabrication, usage et fin de vie des crèmes solaires à base de nanoparticules

Fabrication : enrobage minéral pour inerte le TiO<sub>2</sub> et enrobage organique pour dispersion dans eau ou huile, caractérisation des filtres UV en fonction des enrobages ☐ efficacité et transparence

Risque dermique : Pénétration : non sur peau saine mais quid des peaux lésées ? étude à conduire

Relargage du TiO<sub>2</sub> nano dans l'eau, les réseaux de traitement des eaux, les sols

Etude de l'évolution des nanoparticules dans l'eau (ultrapure, douce, salée), selon enrobage hydrophile ou hydrophobe

Etude sur des organismes vivants dans la chaîne alimentaire

Q : la silice utilisée quelle structure ? R on ne sait pas c'est à étudier

Q : le Dioxyde de titane absorbe en s'excitant , comment se desexcite-t-il ? R : phénomènes pas clairs

### **Rachel GEMAYEL, LCE, CNRS, Aix-Marseille Université**

#### **ANALYSE PHYSIQUE ET CHIMIQUE EN LIGNE DES AEROSOLS ET DES**

#### **NANOPARTICULES DANS L'ATMOSPHERE**

Thsérde qui a développé au cours de sa thèse un équipement de mesure des aérosols et des nanoparticules

Laser Ablation Aerosol particle – TimeOf Flight mass spectromètre : équipement d'origine qui permet d'analyser en ligne des particules atmosphériques

Rachel a transformé l'équipement pour qu'il soit transportable pour des mesures en ligne Instrument est le seul qui permet de mesurer en temps réel la taille et également la composition chimique d'une particule

Nanoparticules < 100nm < aérosols

Performances d'origine de l'équipement : 200nm < particules < 2500nm

Développement d'une « boîte noire » sous dépôt de brevet qui descend jusqu'à 20nm de taille de particules

jeudi 22 juin 2017

Réglementation :  $20\mu\text{g}/\text{m}^3$  de tailles  $< 2.5\mu\text{m}$ , Ça ne veut rien dire, ce sont les plus petites les plus dangereuses

L'équipement optimisé permet de donner la concentration en nombre et masses suivant des catégories de taille (seul existant)

Composition chimique : accès à tous les compositions même métalliques

Q : comment arriver à calibrer après ablation laser ? R : ce n'est pas quantifiable au départ car laser pas répétable, logiciel développé pour normaliser par rapport au pic du au laser, donc c'est quantifiable

**Jean-Luc SEGUIN, IM2NP, CNRS, Aix-Marseille Université,**

**MICRO-CAPTEURS DE GAZ ET VAPEURS POUR L'ENVIRONNEMENT ET LA SANTE**

Equipe microcapteurs et instrumentation de l'IM2NP , répondre au besoin de développement de capteurs de gaz et de vapeur, thermique ... etc

Pour le bâtiment, le nucléaire, et la sante

15 permanents, plus dizaine de doctorants et post doctorants

Développement d'un capteur MOX (oxydes métalliques) de gaz, 1 brevet déposé, exploitation pour 4 gaz

Amélioration de la sélectivité par addition de nanograins métalliques (or)

Développement de multicapteurs avec traitement de données permet de déterminer des concentrations dans un mélange de gaz

Application démontrée pour la mesure de très faibles concentrations de BTEX (benzene toluene ..) jusqu'à 1ppb

Durée de vie encore à évaluer

Autre application : détection de l'éthanol par voie transdermique démontrée, corrélation faite avec la quantité d'alcool dans le sang, mais avec un retard

License d'exploitation exclusive, projet en cours de maturation

Possibilités de faire les capteurs sur supports souples pour la détection d'ozone

Nouveau projet : capteurs pour la détection de particules ultrafines miniaturisés ( $< 1\mu\text{m}$ ) par détection électrique

Intérêt pour collaborer avec acteurs de l'environnement

Q : article montre que l'or nanométrique est instable ... R : étude en cours

Q : est-ce les mêmes capteurs ? R : transducteur unique mais couche sensible différente

Q : est-ce qu'on peut détecter un COV spécifique ? R : non détecte le mélange, on va essayer de les différencier

Q : qu'est ce qui fait la sensibilité de l'oxyde ? type N type P ? R : on travaille surtout avec des oxydes de type N, mais P intéressant

Q : peut-on distinguer bourgogne et bordeaux ? ;-)

Q : travaux avec des industriels ? R : oui

Q : capteur ethanol, comment êtes-vous sûr que ce n'est pas de l'eau ? R : on a fait des tests préliminaires avant essai sur humain

**Danielle SLOMBERG, CEREGE, CNRS, Aix-Marseille Université, IRD**

jeudi 22 juin 2017

#### DYNAMIQUE ET MODELISATION DE L'EXPOSITION EN MILIEU AQUATIQUE

Travaux d'étude de l'évolution des nanoparticules dans le milieu aquatique, différents phénomènes observés, agrégation, collage avec des colloïdes ...etc

Approche mécanistique montre qu'il y a un phénomène d'hétéro-aggrégation entre NP et colloïdes

Extraction d'un coefficient de collage qui permet d'être utilisé dans les modèles et de prédire l'évolution du comportement des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> dans les rivières

#### **Anne CHARRIER, Jean-Manuel RAIMUNDO, CINaM, CNRS, Aix-Marseille Université**

##### CAPTEURS D'IONS à BASE DE TRANSISTORS à EFFET DE CHAMP

Comparaison des techniques colorimétrie/spectrométrie, électrochimie, transistors à effet de champ

Choix de développer des capteurs d'ions à base de FET pour descendre la sensibilité jusqu'au femtomolaire

Transistor MOSFET réalisé avec une grille électrolyte qui contient les ions à analyser

Innovation : utilisation d'une couche lipidique qui agissent en isolants ultraminces (4-6nm), problème de stabilisation de ces couches, ajout de sondes spécifiques sur les lipides

Exemple de détection des ions ferriques et cuivreux : très bons résultats (détection subfemtomolaire pour le cuivre)

Conclusion : meilleure performance vs état de l'art, dispositif versatile, il suffit de changer la sonde de détection

Q : est-ce qu'on peut être spécifique dans une eau complexe ? R : dépendance exponentielle avec la distance, risque de détection de toutes les charges sans distinction du type d'ions... on expose on laisse chelater et on rince ce qui permet de n'avoir que les ions à la surface

#### **Perrine CHAURAND, CEREGE, CNRS, Aix-Marseille Université, IRD**

##### TECHNIQUES DE VIEILLISSEMENT DES MATERIAUX CONTENANT DES NANOPARTICULES

Etude de l'émission de nanoparticules de CeO<sub>2</sub> présentes dans les lasure

Etude des mécanismes de relargage de ces nanoparticules, liés à la dégradation de la matrice. Protocole de vieillissement adapté à l'étude

Période transitoire de 1 à 4 semaines, puis relargage croissant jusqu'à 12 semaines (au moins)

Le cerium dissous est également détecté, résultat important

Démonstration faite que le relargage est bien corrélé à la dégradation de la surface de la lasure

#### **Clément LEVARD, CEREGE, CNRS, Aix-Marseille Université, IRD**

##### LA MINE URBAINE : RECYCLAGE DES METAUX STRATEGIQUES

Détection des quantités de métaux présentes dans les cartes électroniques usagées. Travaux conduits sur les déchets ultimes (boues rouges, refiom...)

Etude en milieu naturel pour analyser la concentration des métaux critiques grâce aux plantes

jeudi 22 juin 2017